

⑫ 公開特許公報(A)

平4-167355

⑤ Int. Cl.³

H 01 M 2/16

識別記号

P

庁内整理番号

7179-4K

④ 公開 平成4年(1992)6月15日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

④ 発明の名称 セパレーターシート

② 特 願 平2-292537

② 出 願 平2(1990)10月29日

⑦ 発 明 者 高 鍋 久 文 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
⑦ 発 明 者 赤 木 孝 夫 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
⑦ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地
⑦ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

明 細 書

1. 発明の名称

セパレーターシート

2. 特許請求の範囲

織度0.001~0.3デニールのポリプロピレン系繊維からなり、厚さが50~130 μ mで目付が30~70g/㎡のシートであつて、シートの中間層の平均空隙率、シート表面と該表面から10 μ mの深さ位置との間の部分の平均空隙率およびシート全体の平均空隙率がそれぞれ45~75%、1~20%および40~70%であり、かつ該シート表面に存在するポリプロピレン系繊維の表面がESC Aにより測定したO/C比が0.1~0.4を満足しているセパレーターシート。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電池セパレーター、電解コンデンサー、電気二重層コンデンサー等のセパレーターに関するものである。

(従来の技術)

セパレーターの役目は、電池内部で正負両極のショートを防ぎ、イオンの透過を行なうことである。セパレーターとして必要な性能は、親水性および耐薬品性、さらに機械強度が高いこと等である。

従来、電解コンデンサー、電気二重層コンデンサー、電池セパレーター用の素材としては電解紙(クラフト紙等)が用いられているが、これらは強度が低いという欠点がある。

また天然繊維、レーヨン、ナイロン等の親水性が高い素材を不織布とし、セパレーターとして用いることも知られているが、これらは耐薬品性(アルカリ又は酸)に乏しいという欠点がある。

またショート発生率が低く耐薬品性に優れたセパレーターとして、ポリオレフィン系(例えばポリプロピレン)のフィルムを延伸にて微細孔を形成したものがあるが、このものは取扱い性が悪く高価な上に親水性が不足しているという問題点がある。

ポリプロピレンに親水性の添加剤を混合すると

とて親水化するという方法も検討されているが、この方法はポリプロピレンから添加剤が溶出し、ポリプロピレンに付与した親水性が短時間に消失して疎水性に戻り、電解液の保持ができなくなつて、イオンの移動ができず電池の寿命が短くなるという欠点を有している。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、親水性および耐薬品性に優れ、さらに機械的性能に優れたセパレーターシートを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

すなわち本発明は、線度 0.001~0.3 デニールのポリプロピレン系繊維からなり、厚さが 50~130 μm で目付が 30~70 g/㎡ のシートであつて、シートの中間層の平均空隙率、シート表面と該表面から 10 μm の深さ位置との間の部分の平均空隙率およびシート全体の平均空隙率がそれぞれ 45~75%、1~20% および 40~70% であり、かつ該シート表面に存在するポリプロピレン系繊維の表面が ESCA により測定した O/C 比が 0.1

レーター作製時の工程通過性が悪く、加工中にシートの破断、穴あき等が発生することがある。逆に 130 μm 以上になるとコンパクトなコンデンサーに使いずらくするという問題がある。

空けき率については電解液保持という点からシートの断面方向に勾配を持つている必要がある。この理由はシートの中間層の空けき率が大きく、表面に近い層の空けき率が小さい方が電解液が電極に吸着されにくいからである。

シートの中間層の平均空けき率は 45~75% が必要で、45% 以下になると電解液の保持性が悪くなりドライアップし易い。また 75% 以上になるとショートの原因になり易く、強度が低くなり、セパレーターを作るときの工程性も悪くなる等の問題がある。なおシートの中間層とは厚さ方向のセンターから上 5 μm 、下 5 μm の層を言う。シートの表面と該表面から深さ 10 μm の深さ位置との間の部分の平均空けき率は 1~20% が必要で、1% 以下になるとイオン通過性が悪いため電池の性能がない。20% 以上になると電解液が電

極に吸着され易くなりコンデンサーの寿命が短くなる。

本発明に用いられるポリプロピレンは無機物等を含んでもよく、メルトブローン等により得られる繊維から^の不織布が有効である。シートを形成する繊維の平均線度は 0.001~0.3 dr の範囲内である。0.001 dr 以下ではイオンの通過性が悪くなり、放電性が不良になることがあり、0.3 dr 以上になるとシートにしたとき網目構造が粗になるため、ショートし易くなる。網目構造を密にするためにシートの厚さを厚くするとコンパクトなコンデンサーの内部に組み込むことが困難になる。

0.001~0.3 dr の繊維の製法については、抽出法、直紡、メルトブローン等が挙げられる。

セパレーターに用いるシートは断面方向に曲がりくねつた通路をもつた微多孔性の網目構造を持つたものがよい。これは両極間でのイオン通過ができ、ショートを防げるからである。シートの構造は繊維、編物、不織布等を問わず上記のことを満足するものであればよい。シートの厚さは 50~130 μm の範囲内で、50 μm 以下であるとセバ

レーター作製時の工程通過性が悪く、加工中にシートの破断、穴あき等が発生することがある。逆に 130 μm 以上になるとコンパクトなコンデンサーに使いずらくするという問題がある。

空けき率は厚さ方向に対照の関係にあるものがあるが、非対照の場合は空けき率の小さい面をシート表面とする。

また、シート全体の平均空けき率は 40~70% が必要で、40% 以下になると、電解液の保液性不良のためドライアップし易く、70% 以上になると強度不足で工程通過性が悪いことやショートし易くなる欠点がある。

本発明において、シート表面と該表面から 10 μm の深さ位置との間の部分の平均空けき率は以下の様に測定した。

- (1) シートのマシンディレクションに直交する断面の断面写真を SEM を用いて 10000 倍で撮影する。
- (2) シート表面から 10 μm の深さまでに 10 μm × 10 μm の正方形を選び、その部分の穴の総面積 (S_1) と全体の面積 ($S = 100 \mu^2$) を測定する。
- (3) S_1/S よりシート表面から 10 μm の間の空

けき率を算出する。

同様にして、シート中間層（厚さ方向のセンターから上5 μ 、下5 μ の層）の平均空けき率およびシート全体の平均空疎率も算出する。

なお本発明において、シート表面と該表面から10 μ mの深さ位置との間の部分（シート表面層）とシート中間層以外の部分は、シート表面層より高い平均空けき率を有しているのが好ましく、より好ましくは、シート表面層からシート内部に至るに従って空疎率が徐々に高くなっているようなシートである。

シートは、目付が30～70g/㎡であることが必要で、30g/㎡以下になると強度が不足してセパレーターを作るときの工程通過性が悪く、70g/㎡以上になると、電池やコンデンサーに組み込むとき、占有体積が大きくなりすぎ好ましくない。

本発明では、シートの表面のポリプロピレン繊維の表面のポリプロピレンを変性しC=O基やOH基を持たせることで親水性を向上させる。そのための具体的方法としてはコロナ放電処理、低温

を目的とした場合、用いるガスは非重合性のガス（O₂、H₂、Ar、He、N₂等）が好ましく、この中でも特に酸素あるいは酸素を含むガスがより好ましい。

処理真空度は処理時間、処理電圧等を考慮すると0.05～1 Torrが好ましい。放電出力は0.1～5 W/㎡が好ましく、0.1 W/㎡以下では目的を達するまでの時間が長くなりすぎる。5 W/㎡以上になると放電が不安定になり均一な処理をすることがむずかしくなる。処理時間は5～120秒が好ましく、5秒以下では官能基付与の程度が小さく、また均一な付与もできない。120秒をこえるとシート表面の劣化が起こり好ましくない。高周波電源周波数は電極の幅方向の放電均一性より1kHz～13.56 MHzが好ましい。

電極は内部、外部を問わないが処理効率という点からみて、内部電極の方が好ましい。

セパレーター用繊維素材は、酸、アルカリ等によつて酸化、分解をしにくく機械特性、耐熱性のよいポリプロピレンが本発明で用いられるが、他

プラズマ処理等があげられるが、特に効果があるのは低温プラズマ処理である。コロナ放電処理は官能基の付与が少いうえ、親水性の経時変化も大きい。

C=O基、OH基等の官能基が付与されたかどうかを知るにはESCAを用いて表面分析を行うことでわかる。ESCAによるO/C（原子個数比）は0.1～0.4であることが必要で、0.1より少ない場合には、親水性に乏しく、シートが電解液を保持しないため電池の寿命が短くなる。また0.4以上になるとシートの劣化も大きく、強伸度が大きく低下し、セパレーターを作るとき破れたり、切れたりするなど工程通過性が悪くなる。官能基を有する面はシートの両面が好ましいが、片面でもよい。片面の場合はシート表面の空けき率の少ない面に付与されていることが望ましい。

低温プラズマ処理は真空下にガスを導入したのち、一定の真空度のもとで電極間に高周波電源にて電圧をかけグロー放電を発生させるものである。

シート表面にC=O基、OH基を付与すること

の繊維を含んでいてもよい。

このように親水化処理されたシートは、必要な形状に切断・付形され、電池や電解コンデンサー、電気二重層コンデンサー等のセパレーターとして用いられる。

以下実施例に従い本発明を説明する。

実施例および比較例

ポリプロピレンポリマーをメルトブローンによつて不織化したのち、該不織布を110℃でカレンダー加工してシート化し、該シートを13.56 MHzの電源を配した内部電極型、平行平板電極を有する低温プラズマ処理槽にセットし、減圧にした。内圧が0.01 Torrになつたのち、O₂ガスを30 cc/分で導入し、内圧を0.3 Torrに保持した。ついで電極間に1 W/㎡の出力で30秒間プラズマ処理を行なつた。結果は表1に示すとおりであつた。

実施例1～10は繊維度を0.005～0.2 dr、シート厚みを52～90 μ 、シート目付を35～65 g/㎡と替えてプラズマ処理を行なつたものの結果であ

るが、表1に示すとおり、すべてのものが電池にしたときセパレーターとしての性能を満足するものであつた。

比較例1～2は酸度がそれぞれ0.5 dr、0.0008 drの硫酸を使つてシートにしたものの結果であるが、比較例1ではシートの網目が粗いためショートした。比較例2では電池としての性能がほとんど得られなかつた。これはイオン透過性が悪いためと考えられる。

比較例3～4はシートの厚みをそれぞれ140 μm 、30 μm と替えたものであるが、比較例3では、厚みが厚すぎて電池内に組みこむ操作に手間どつた。比較例4では、セパレーターを作るときセパレーターが切れたりしてロス率が非常に高かつた。また、比較例3では空けき率も大きくなり、ショートするものが数多く発生した。比較例4では中間の空けき率平均空けき率が少ないためセパレーターがドライアップし、電池の性能が不良であつた。

比較例5および6はO/C比をそれぞれ0.05、

0.5と変えたものであるが、比較例5はO/Cが少ないため親水性不良のため電池の性能が不良であつた。また比較例6はO/C比が多いため親水レベルは良好であつたが、セパレーター作製時の工程適適性が非常に悪かつた。

比較例7は空けき率が厚さ方向に一定の場合であるが電解液が電極に吸着され、セパレーターとしての性能が不良であつた。また、空けき率が全体的に大きいためショートも発生した。

なお実施例および比較例において、電池としての評価は、それぞれのシートを単1型乾電池のサイズに合わせてコップ形セパレーターを作製し、鉄にニッケルメッキした陽極缶に、二酸化マンガ、黒鉛の混合物を陽極合剤とし、30 g KOHを吸収させたセパレーターを介在させたのち、亜鉛粉末とアルカリ電解液の混合体を陰極剤として、アルカリ乾電池を作製した時の結果である。

表 1

例	硫酸の酸度 (dr)	シート厚み (μm)	シート白付 (g/m^2)	シートの平均空けき率 (%)			O/C比	備 考
				中 間 層	表面と10 μm の深さ	全 体		
実施例1	0.005	60	50	51	10	49	0.3	良 好
" 2	0.08	60	50	52	10	50	0.3	"
" 3	0.2	90	65	58	14	56	0.2	"
" 4	0.01	90	65	59	14	55	0.2	"
" 5	0.04	70	56	55	13	54	0.3	"
" 6	0.04	70	54	55	2	49	0.3	"
" 7	0.04	70	54	59	18	57	0.2	"
" 8	0.05	58	51	47	5	43	0.3	"
" 9	0.05	85	53	59	16	56	0.2	"
" 10	0.02	52	35	54	17	52	0.3	"
比較例1	0.5	70	58	50	10	48	0.3	ショート
" 2	0.0008	60	55	49	11	46	0.3	性能不良
" 3	0.01	140	60	80	20	78	0.2	工程適適性不良、ショート
" 4	0.01	30	60	38	3	35	0.3	工程適適性不良、性能不良
" 5	0.01	57	55	58	7	55	0.05	性能不良
" 6	0.05	55	60	61	9	58	0.5	工程適適性不良
" 7	0.01	90	50	87	87	87	0.3	性能不良、ショート